Ein Beitrag zur Kenntnis der fluorsulfonsauren Salze und über eine neue Darstellungsweise des Sulfurylfluorids

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Fritz Wunderlich

aus Berlin

Tag der Promotion: 29. Dezember 1919

Referenten:

Prof. Dr. Gabriel

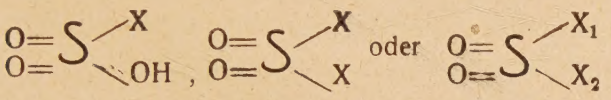
Prof. Dr. Beckmann

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

I

Einleitung.

In der der Schwefelsäure zuerteilten Formel können eine oder beide Hydroxylgruppen durch Halogen ersetzt werden. Man erhält so Säurehalogenide von der Formel



wobei X eins der Halogene bedeutet und die Indizes die Verschiedenheit der Halogene anzeigen sollen. Bekannt sind jedoch bisher nur die Körper der ersten und zweiten Gruppe mit den Halogenen Chlor und Fluor, die Chlorsulfonsäure, die Fluorsulfonsäure, das Sulfurylchlorid und das Sulfurylfluorid. Von beiden Säuren sind auch Salze bekannt, die Chlorsulfonate und die Fluorsulfonate.

Es ist bemerkenswert, daß von diesen Halogensulfonsäuren die Fluorverbindungen wesentlich andere Eigenschaften als die entsprechenden Chlorverbindungen zeigen. Während die Chlorsulfonsäure mit Wasser momentan nach der Gleichung

$$SO_3HCl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

reagiert, verläuft die entsprechende Zersetzung der Fluorsulfonsäure mit Wasser viel weniger rasch. Dasselbe gilt in noch höherem Maße von den Salzen. Die Chlorsulfonate sind in wäßriger oder alkoholischer Lösung nicht existenzfähig, während die Salze der Fluor-

sulfonsäure, wenigstens die Alkalifluorsulfonate, in wäßriger Lösung lange bestehen können und sich sogar aus heißem Wasser umkristallisieren lassen.

Thorpe und Kirmann,[1] die Entdecker der Fluorsulfonsäure, stellten die letztere dar, indem sie Schwefeltrioxyd auf reinen, trocknen Fluorwasserstoff einwirken ließen. Einfacher gestaltet sich die Darstellung der Säure nach der Vorschrift von W. Traube[2] durch Destillation des Ammoniumfluorids mit dem Oleum des Handels. Die durch die Schwefelsäure des Oleums aus dem Fluorid in Freiheit gesetzte Fluorwasserstoffsäure reagiert hierbei sogleich mit dem Anhydryd des Oleums unter Bildung der Fluorsulfonsäure nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 + 2SO_3 + 2NH_4F = (NH_4)_2SO_4 + 2HFSO_3.$$

O. Ruff[3] wählte statt des Ammoniumfluorids das wohlfeile Calciumfluorid, das er im Ueberschuß unter Benutzung eines Eisenrührers in rauchende Schwefelsäure von ca. 60 % Anhydrydgehalt eintrug. Das Gemisch wurde dann aus einer Eisenretorte destilliert.

Versuche von W. Traube[4] ergaben, daß sich auch saure Fluoride zur Herstellung der Fluorsulfonsäure eignen, doch ist die Einwirkung derart heftig, daß bei nicht sorgfältiger Kühlung erhebliche Verluste an Schwefeltrioxyd eintreten.

Die freie Fluorsulfonsäure, Siedepunkt 162,6°, ist sehr temperaturbeständig. Die Behauptung von Thorpe und Kirmann, daß sich siedende Fluorsulfonsäure entsprechend der Gleichung

$$2SO_3HF = SO_2F_2 + H_2SO_4$$

1. Zeitschr. f. anorg. Chem. Hamburg und Leipzig 3 S. 63 (1893).
2. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2526 (1913).
3. Ber. d. d. chem. Ges. 47 S. 652 (1914).
4. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1278 (1919).

umsetzt, trifft nicht zu. Selbst bei 900° erfährt sie nach den Versuchen von Ruff[3] noch keine Zersetzung, dagegen wirken reduzierende Substanzen wie Schwefel, Blei und organische Stoffe auf sie unter Entbindung von Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Die Salze der Fluorsulfonsäure können auf verschiedene Weise erhalten werden. Man kann zunächst Fluorsulfonsäure auf Fluoride einwirken lassen, wobei sie gemäß der Gleichung

$$HFSO_3 + RF = RFSO_3 + HF$$

neben entweichendem Fluorwasserstoff entstehen.

Neben dieser allgemeinen Methode zur Darstellung von Fluorsulfonaten gibt es noch einige andere, von W. Traube ausgearbeitete Verfahren. So entsteht Fluorsulfonat, wenn das entsprechende Fluorid längere Zeit SO_3-Dämpfen bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird.[5] Es findet hier Reaktion nach der Gleichung statt:

$$RF + SO_3 = RFSO_3.$$

Auch beim Erhitzen eines trocknen Gemisches von Pyrosulfat und Fluorid bildet sich nach der Gleichung

$$R_2S_2O_7 + RF = RSO_3F + R_2SO_4$$

Fluorsulfonat.[6] [7] Selbst bei Gegenwart von Wasser setzen sich Fluoride und Pyrosulfate teilweise zu Fluorsulfonat

5. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2516 (1913).
6. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2526 (1913).
7. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1282 (1919).

um. Ferner entstehen die Salze der Fluorsulfonsäure, wenn Ammoniumpersulfat mit Fluorid erhitzt wird, wobei das erstere durch das Erhitzen in Pyrosulfat und Sauerstoff gespalten wird. Schließlich findet die Bildung von Fluorsulfonat aus Pyrosulfat und Fluorid auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man das feingepulverte Gemisch einige Minuten lang unter einen Druck von etwa 300 Atm. bringt. Die Ausbeute wird wesentlich besser bei diesem letzteren Verfahren, wenn man der Salzmasse ein wenig Wasser zusetzt.

W. Traube[8] hat außerdem, insbesondere für die Darstellung des Ammonium- und des Kaliumsalzes, spezielle Methoden ausgearbeitet, welche neben ihrer Einfachheit den Vorteil besitzen, gute Ausbeuten zu liefern.

Man trägt z. B. in einen Eisenzylinder, der 70 %ige rauchende Schwefelsäure enthält und durch eine Kältemischung gut gekühlt wird, unter Umrühren eine bestimmte Menge Ammoniumfluorid ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit ammoniakalischem Methylalkohol. Hierbei entsteht aus der zunächst aus dem Fluorid und dem Oleum gebildeten Fluorsulfonsäure deren Ammoniumsalz, welches zum größten Teil gleich im Alkohol gelöst bleibt. Den Rest entzieht man dem Reaktionsprodukt durch wiederholte Extraktion mit ammoniakalischem Methylalkohol.

Ein anderer Weg ist folgender: In 120 g rauchende Schwefelsäure von 70 % Anhydrydgehalt werden unter guter Kühlung 30 g Ammoniumfluorid hineingerührt. Weitere 50 g werden dann bei anfangs gewöhnlicher Temperatur, später, wenn die Masse fest wird, unter Erwärmung durch ein Oelbad eingetragen, dessen Temperatur man bis auf 200° gesteigert. Nach etwa 2 Stunden wird das beim Er-

8. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2526 (1913).
8. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1278 (1919).

kalten fest gewordene Reaktionsgemisch herausgeschlagen und mit einer Mischung von 65 Teilen Kalk und 350 g Wasser etwa eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die vom Niederschlag, der aus unverändertem Kalk, Calciumfluorid und Gips besteht, abgesaugte Flüssigkeit enthält das Ammoniumfluorsulfonat. Sie wird durch Durchleiten von Kohlensäure von in Lösung gegangenem Calciumhydroxyd befreit und scheidet dann beim Vermischen mit überschüssiger conz. Kalilauge einen reichlichen Niederschlag von Kaliumfluorsulfonat ab, welches in Kalilauge schwer löslich ist.

Das Ammoniumsalz kann aus dem obigen Filtrat unmittelbar gewonnen werden, wenn man die Flüssigkeit im Vakuum bei höchstens 40° eindampft. Die sich dabei ausscheidende Kristallmasse braucht nur zwecks Reinigung aus wenig ammoniakalischem Wasser umkristallisiert zu werden.

Mit der Darstellung weiterer Salze der Fluorsulfonsäure beschäftigte sich J. Hoerenz.[9] Ihm gelang es, das Lithium- und Rubidiumsalz darzustellen.

Das Lithiumsalz entstand durch Eindampfen von Ammoniumfluorsulfonat mit Lithionlauge im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Das sich bildende weiße Salz ist leicht löslich in Wasser, woraus man es durch Umkristallisieren rein mit 3 Mol. Kristallwasser erhalten kann, ferner in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und Amylalkohol. Das aus Wasser umkristallisierte Salz gibt nach mehreren Tagen im Vakuum das Kristallwasser vollständig ab und zeigt dann den Schmelzpunkt von ca. 360°.

Das Rubidiumsalz wurde durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Rubidiumhydroxyd gewonnen und konnte aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

---

9. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1272 (1919).

Versuche, durch Umsetzung des Ammoniumfluorsulfonats mit Salzen der Schwermetalle wie Kupfer, Blei, Silber Niederschläge von Metallsalzen der Fluorsulfonsäure zu erhalten, scheiterten. Auch die Versuche zur Darstellung von Fluorsulfonaten der Erdalkalien sind nur zum Teil geglückt, insofern als man diese nicht analysenrein gewinnen konnte. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit der entsprechenden Menge Baryumhydrat erhält man eine Lösung von Baryumfluorsulfonat, die sich jedoch beim Eindampfen zersetzt.

Während die Alkali-Fluorsulfonate durch Wasser nur sehr langsam hydrolysiert werden nach der Gleichung:

$$KSO_3F + H_2O = KHSO_4 + HF,$$

zersetzen sie sich viel rascher in saurer oder alkalischer Lösung, besonders schnell beim Erwärmen. Hierauf gründet sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefelgehalts der Fluorsulfonate. Sie werden durch Kochen in saurer Lösung vollständig gespalten in Flußsäure und Schwefelsäure, welche dann durch Baryumchlorid in der üblichen Weise gefällt werden kann. In alkalischer Lösung sind die Fluorsulfonate weit beständiger; sie erleiden beim Erwärmen auf dem Wasserbade während ca. 20 Minuten nur eine Zersetzung im Betrage von 7 bis 11%.[10]

Zeigen die einfachen Säurehalogenide der Schwefelsäure, die Chlor- und die Fluorsulfonsäure, bezw. deren Salze in ihren Eigenschaften große Abweichungen, so ist dies in erhöhtem Maße der Fall bei den Schwefelsäurederivaten, in denen beide Hydroxylgruppen durch Halogen ersetzt sind, beim Sulfurylchlorid und Sulfurylfluorid.

---

10. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1279 (1919).

Das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, wird durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor erhalten und ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, die Respirationsorgane heftig reizende Flüssigkeit, welche bei 69,1° siedet. Mit wenig Wasser liefert sie Chlorsulfonsäure und Salzsäure, mit viel Wasser Schwefelsäure und Salzsäure gemäß den Gleichungen:

$$SO_2Cl_2 + H_2O = HSO_3Cl + HCl,$$
$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Das von Moissan und Lebeau[11] entdeckte Sulfurylfluorid dagegen ist ein sehr beständiger Körper, ähnlich der Verbindung SF_6 ein farb- und geruchloses, nicht entzündbares Gas. Wie schon erwähnt, kann Sulfurylfluorid nicht durch Erhitzen von Fluorsulfonsäure erhalten werden, wie Thorpe und Kirmann[12] angaben und wie nach der lange bekannten Tatsache vielleicht zu erwarten gewesen wäre, daß Chlorsulfonsäure sich bereits bei ihrer Siedetemperatur langsam zu Sulfurylchlorid und Schwefelsäure umsetzt.

Man war bisher auf die Darstellungsweise von Moissan und Lebeau[13] angewiesen, welche elementares Fluor mit Schwefeldioxyd in Reaktion brachten, das sich in einem Glasballon befand. Die Vereinigung der beiden Gase wurde durch einen glühenden Platinstift eingeleitet. Das Gas konnte durch Verflüssigung, die bei —52° eintritt, von fremden Beimengungen gereinigt werden.

Verschiedene Eigenschaften des Sulfurylfluorids sind bereits von seinen Entdeckern, Moissan und

11. Compt. rend. Paris 132 S. 374 (1901).

12. Zeitschr. f. anorg. Chem. Hamburg und Leipzig 3 S. 363 (1893).

13. Compt. rend. Paris 132 S. 374 (1901).

Lebeau,[13] festgestellt worden: Schmelzpunkt —120°; bei dieser Temperatur beträgt die Tension 65 mm, bei —80° ist dieselbe 241 mm. Selbst bei 150° ist das Gas ohne Einwirkung auf Wasser. Bei 9° löst Wasser etwa $^1/_{10}$ seines Volumens von dem Gase. Sulfurylfluorid wird langsam durch Kalilauge, schneller durch alkoholische Kalilauge absorbiert, sehr langsam von Kalk- oder Barytwasser; in conz. Schwefelsäure ist es unlöslich. Auch die Einwirkungen von Wasserstoff, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Silicium, Bor, Kohlenstoff, Natrium, Calcium, Eisen, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und gasförmigem Ammoniak auf Sulfurylfluorid sind zum Teil von Moissan und Lebeau[13] studiert worden.

Daß die Untersuchungen seitdem nicht weiter geführt worden sind, hatte hauptsächlich seinen Grund in der Schwierigkeit der Darstellung dieses Säurefluorids.

Deshalb bemühten sich W. Traube und J. Hoerenz,[14] ein neues Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung auszuarbeiten. Bekanntlich zersetzen sich die Salze der Chlorsulfonsäure beim Erhitzen in Sulfat und Sulfurylchlorid. Es lag daher die Vermutung nahe, daß auch beim Erhitzen von Fluorsulfonat eine Spaltung des Salzes eintreten würde nach der Gleichung:

$$2RSO_3F = R_2SO_4 + SO_2F_2.$$

Diese Annahme hat sich indessen nicht bestätigt, insofern als lediglich die Alkalisalze nach dieser Richtung hin untersucht wurden.

Es zeigte sich, daß die Alkalifluorsulfonate auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, der etwas oberhalb 300° liegt, äußerst beständig sind, wofern jede Spur Feuchtig-

14. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1279 (1919).

keit ferngehalten wird. Bei Luftzutritt erhielt man beim Schmelzen von Kaliumfluorsulfonat und stärkerem Erhitzen bis auf dunkle Rotglut reines Kaliumsulfat. Hält man jedoch die Luftfeuchtigkeit vollständig fern, indem man das Salz in einem geschlossenen Platinkolben bei heller Rotglut längere Zeit erhitzt, so ergab die Analyse des Glühproduktes, daß nur etwa 7 % des Salzes überhaupt zersetzt worden waren. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte, die bei einem anderen Versuch in einer gekühlten Kupfervorlage aufgefangen wurden, erwiesen sich als Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd. Daneben entwich Sauerstoff.

Die Reaktion verläuft also hier unimolekular und ist nur eine Dissoziationserscheinung, die der Bildung des Salzes aus Fluorid und Schwefeltrioxyd entgegengesetzt ist:

$$KF + SO_3 \rightleftarrows KSO_3F \cdot$$

Das Schwefeltrioxyd wird bei der hohen Temperatur zum größten Teil weiter gespalten in Sauerstoff und Schwefeldioxyd:

$$SO_3 \longrightarrow SO_2 + O \cdot$$

War bisher also eine einfache Darstellungsweise des Sulfurylfluorids unbekannt, so standen andererseits auch Untersuchungen aus, ob sich in diesem Säurefluorid das Fluor gegen andere Gruppen, z. B. gegen Amid, Alkylamid oder Dialkylamid austauschen lassen würde, wie dies in analoger Weise vom Sulfurylchlorid bekannt ist. Es sei hier erwähnt, daß nach den Untersuchungen von W. Traube[15] und E. Brehmer[16] das Fluor der Fluorsulfonate sehr leicht gegen Amid und mono- und disubstituiertes Amid

15. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1285 (1919).
16. E. Brehmer Inaugural-Diss. Berlin 1918.

auszuwechseln ist, und zwar geht dieser Austausch besonders gut in wäßriger Lösung vonstatten. Das Fluorsulfonat zeigt dem Ammoniak und den Aminen in wäßriger Lösung gegenüber ein ähnliches Verhalten wie die halogenierten Fettsäuren.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Traube habe ich versucht, eine bequeme Darstellungsweise des Sulfurylfluorids durch trocknes Erhitzen von fluorsulfonsauren Salzen auszuarbeiten, und ich bin auch zum Ziele gelangt, indem ich an Stelle der Alkalien andere Salze der Fluorsulfonsäure in den Kreis der Untersuchung zog. Ein weiterer Teil meiner nachstehenden Versuche ist dem Studium der fluorsulfonsauren Salze auch nach anderer Richtung hin gewidmet. Insbesondere habe ich das Ammoniumsalz einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

II

Theoretischer Teil.

A

Ammoniumfluorsulfonat.

1. Bildung von Ammoniakaten und deren Eigenschaften.

Viele Ammoniumsalze haben die Eigenschaft, sich mit Ammoniak unter Verflüssigung zu vereinigen, z. B. die Halogenverbindungen[17] des Ammoniums, sein Acetat,[18] Sulfid[19] und Nitrat.[20] Besonderes Interesse verdient das Ammoniakat des Ammoniumnitrats, die Diverssche Flüssigkeit; es ist bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur flüssig, während die Verflüssigung der anderen Salze durch Ammoniakabsorption nur bei tiefer Temperatur und hohem Druck eintritt.

---

17. L. Troost: Compt. rend. 88 S. 578; 92 S. 715.

18. L. Troost: Compt. rend. 94 S. 789 (1882).

19. L. Troost: Compt. rend. 88 S. 1267. — Maumené: Compt. rend. 89 S. 506 (1879).

20. E. Divers: Chem. News 27 S. 37 (1873) Proc. of the Roy. Soc. of London 21 S. 109; Journal Chem. Soc. 26 S. 598; Compt. rend. 77 S. 778 (1873). — F. M. Raoult: Compt. rend. 76 S. 1261 (1873); 94 S. 1117 (1882). — L. Troost: Compt. rend. 94 S. 789 (1882). — B. Kuriloff: Zeitschrift f. phys. Chem. 25 S. 107 (1898).

Es ist dabei zu unterscheiden, ob es sich lediglich um eine Absorption oder um eine chemische Verbindung handelt. Darüber gibt eine von Troost[18] angewandte Methode der Bestimmung der Tension Aufschluß. Diese gründet sich auf die Tatsache, daß man bei einer bestimmten der Dissoziation fähigen Verbindung wachsende Mengen des oberhalb derselben befindlichen Gases wegnehmen kann, ohne daß die Tension ihren konstanten Wert verändert, solange die Verbindung nicht vollständig zersetzt ist, während, wenn das Gas nur absorbiert oder kondensiert ist, jene Wegnahme desselben eine Verminderung der Dissoziation veranlaßt. Raoult[21] wägt den Körper bei verschiedenen Temperaturen. Bei einer chemischen Verbindung wird, solange die Temperatur unterhalb derjenigen liegt, bei welcher die Dissoziationsspannung gleich dem Atmosphärendruck ist, keine Zersetzung eintreten, das Gewicht bleibt konstant. Beim Ueberschreiten dieser Temperatur findet dann aber eine beträchtliche Gasentwicklung und Gewichtsverminderung statt. Handelt es sich aber nicht um eine chemische Verbindung, sondern ist das Gas nur kondensiert oder aufgelöst, so wird mit steigender Temperatur eine allmähliche und kontinuierliche Gewichtsabnahme stattfinden.

Mit den erwähnten Salzen zeigt, wie ich fand, das Ammoniumfluorsulfonat die gemeinsame Eigenschaft der Ammoniakatbildung. Es schließt sich in seinem Verhalten bei der Ammoniakabsorption dem Ammoniumnitrat an, da die Verflüssigung schon bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck eintritt.

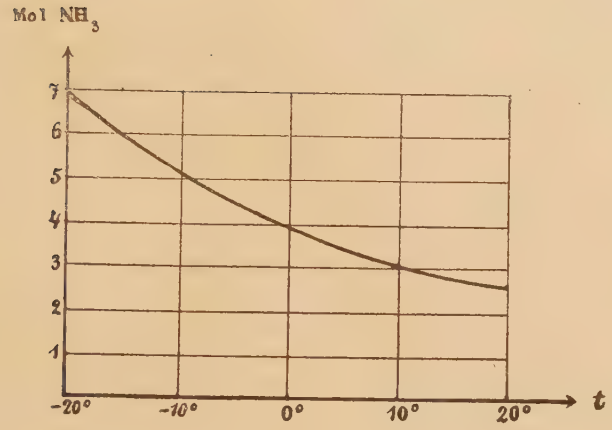
Ich stellte fest, daß unter Atmosphärendruck im Maxi-

---

21. F. M. Raoult: Compt. rend. 94 S. 1117 (1882).

mum die Menge des absorbierten Ammoniaks in Mol beträgt:

bei —20° 6,89 Mol,
bei 0° 3,88 Mol,
bei 10° 3,03 Mol,
bei 20° 2,56 Mol.



Wie die Kurve zeigt, ist die Absorption nahezu proportional der Temperaturabnahme in dem betrachteten Intervall. Während die Absorption und damit die Verflüssigung verhältnismäßig schnell bei —20° eintrat, dauerten die Versuche bei 0° und höherer Temperatur wesentlich längere Zeit. Eine scharfe Temperaturgrenze, oberhalb deren bei Atmosphärendruck keine Verflüssigung mehr eintritt, konnte nicht festgestellt werden. Vermutlich findet, dafür spricht der Verlauf der Kurve, auch noch oberhalb 20° Verflüssigung statt.

Aus der stetigen Abnahme der absorbierten Menge Ammoniaks bei steigender Temperatur kann man nach Raoult[22] schließen, daß es sich in vorliegendem Falle um eine Kondensation, nicht aber um eine chemische Verbindung handelt. In Uebereinstimmung hiermit gab das bei 0^0 verflüssigte Salz beim langsamen Erwärmen Ammoniak unter allmählichem Erstarren und Abscheidung des Ammoniumfluorsulfonats ab. Bei $14\frac{1}{2}^0$ wurde die Masse zähflüssig, unter weiterer Ammoniakabgabe bei 16^0 gelatinös, bei $17\frac{1}{2}^0$ gummiartig und bald darauf fest.

Bei diesen Versuchen wurde sorgfältigst getrocknetes Ammoniak verwendet. Ich fand, daß eine Reaktion des Fluorsulfonats mit dem Ammoniak unter Bildung von Amidosulfonat während der Dauer der Versuche nur in sehr geringem Maße statthat, so daß die gegebenen Zahlen betreffend die Zusammensetzung der Ammoniakate nach dieser Richtung hin kaum einer Korrektur bedürfen.

Das Ammoniakat des Ammoniumfluorsulfonats löst Kalium und Natrium schnell auf, weit weniger heftig ist die Einwirkung von Calcium und Zink. Aluminium zeigt keine Reaktion; sehr fein verteiltes Kupfer löst sich darin allmählich mit blauer Farbe auf.

2. Umsetzung in Ammoniumamidosulfonat.

Wie schon erwähnt, wird bei der Verflüssigung des Ammoniumfluorsulfonats durch Ueberleiten von Ammoniak nur eine verschwindend geringe Menge von Ammoniumamidosulfonat und Ammoniumfluorid gebildet nach der Gleichung:

$$NH_4FSO_3 + 2NH_3 = NH_4SO_3NH_2 + NH_4F.$$

22. Compt. rend. 94 S. 1117 (1882).

Nach 24 Stunden waren in dem verflüssigten Ammoniakat, welches in einem gut schließenden Gefäß von der Luft abgeschlossen war, 7,4 % der angewandten Salzmenge in das Amidosalz übergeführt. Wahrscheinlich ist die Umwandlung prozentual noch geringer und findet hauptsächlich erst statt, wenn zwecks der quantitativen Bestimmung des Amidosulfonats das Ammoniakat in Wasser eingetragen wird.

Daß in wäßriger ammoniakalischer Lösung die Umsetzung bedeutend schneller erfolgt, habe ich durch eine Versuchsreihe mit einer $^1/_{10}$ Normal-Ammoniumfluorsulfonatlösung, welche 10 % Ammoniak enthielt, bewiesen. Bei einer Versuchstemperatur von 9° fand ich:

nach	3	Stunden	waren 72,0%,
„	6	„	„ 84,4%,
„	9	„	„ 85,4%,
„	4	Tagen	„ 98,9%

des Salzes in Amidosulfonat umgewandelt.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das Fluorsulfonat in der Siedehitze mit der genügenden Menge Barythydrat in Baryumsulfat umgewandelt wurde:

$$NH_4FSO_3 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + NH_4F + H_2O.$$

Das durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat entfernte Filtrat, welches das Amidosalz enthielt, wurde dann in saurer Lösung mit Nitrit behandelt und die entstehende Schwefelsäure mit der genügenden Menge Baryumchlorid zur Reaktion gebracht nach der Gleichung:

$$NH_4SO_3NH_2 + HNO_2 + BaCl_2 = N_2 + H_2O + NH_4Cl + HCl + BaSO_4.$$

B

Baryumfluorsulfonat.

1. Versuche zur Darstellung und Isolierung des Baryumfluorsulfonats.

Frühere Untersuchungen[23] ergaben, daß die Fluorsulfonate der Erdalkalien in wäßriger Lösung im Gegensatz zu den Salzen der Alkalien und des Ammoniums unbeständig sind. Man muß daher zu ihrer Darstellung Wege einschlagen, bei denen sich die Reaktionen nicht in wäßriger Lösung abspielen.

a) So gelang es mir, das Baryumsalz herzustellen nach dem in der Einleitung beschriebenen Verfahren, indem ich Baryumfluorid bei gewöhnlicher Temperatur in dem von W. Traube[24] beschriebenen Apparat Schwefeltrioxyddämpfen aussetzte. Es fand dann Bildung von Baryumfluorsulfonat statt nach der Gleichung:

$$BaF_2 + 2SO_3 = Ba(FSO_3)_2.$$

Bei einer Versuchsdauer von 4 Tagen und etwa 15° Durchschnittstemperatur nahmen 8,73 % der Salzmenge an der Reaktion teil. Bei einem anderen Versuch dauerte die Einwirkung bei etwa 9° 15 Tage, wobei 26,7 % des Salzes umgewandelt wurden. Ein dritter Versuch, 19 Tage laufend bei einer Temperatur, die am Tage ca. 20°, nachts ca. 10° betrug, ergab, daß 34,86 % der angewandten Menge in Baryumfluorsulfonat übergeführt worden waren. Es gelang mir auch, das Salz mit Methylalkohol zu extrahieren, doch trat beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine erhebliche Zersetzung ein.

---

23. Ber. d. d. chem. Ges. 52 S. 1272 (1919).
24. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2516 (1913).

Daß in alkalischer Lösung die Spaltung verhältnismäßig langsam vor sich geht, ergab folgender Versuch; Das Salzgemisch wurde mit gesättigter Baryumhydratlösung 10 Minuten lang geschüttelt, wobei das Sulfat in den Niederschlag ging, das Baryumsalz der Fluorsulfonsäure dagegen gelöst wurde. Nach Entfernung des in Lösung gegangenen Barythydrats durch Kohlensäure wurde im Filtrat das Baryumfluorsulfonat durch Spaltung mit Salzsäure beim Kochen quantitativ bestimmt. Ich fand 79,2% der aus der SO_3-Aufnahme berechneten Menge Baryumfluorsulfonats; es waren also während der Behandlung ca. 20% hydrolysiert worden.

b) Wegen der geringen Ausbeute und der notwendig langen Dauer der Einwirkung der SO_3-Dämpfe ist dieses Verfahren für die Gewinnung größerer Mengen des Baryumsalzes nicht geeignet. Weit rascher und in besserer Ausbeute konnte ich das Salz darstellen, indem ich Baryumfluorid in einen Ueberschuß von Fluorsulfonsäure eintrug. Nach der Gleichung

$$BaF_2 + 2HFSO_3 = Ba(FSO_3)_2 + 2HF$$

entstand dann neben entweichender Fluorwasserstoffsäure das Salz. Ich arbeitete zunächst unter Benutzung eines Platintiegels. Dieser wurde schließlich im Aluminiumblock zur Vertreibung der nicht in Reaktion getretenen Fluorsulfonsäure kurze Zeit auf 180—200° erhitzt und der Inhalt sofort einer quantitativen Bestimmung auf Baryum, Schwefel und Fluor unterworfen. Da ein großer Ueberschuß an Fluorsulfonsäure bei der Bereitung des Salzes angewendet wurde, so ist anzunehmen, daß unverändertes Baryumfluorid nicht mehr vorhanden ist und das Salzgemisch nur aus Baryumfluorsulfonat und durch sekundäre Reaktion gebildetem Baryumsulfat besteht. Aus der gefundenen Fluormenge berechnete sich der Gehalt des Reaktionsproduktes an Baryumfluorsulfonat zu 83,58%.

Das Baryumsalz der Fluorsulfonsäure ist stark hygroskopisch; an der Luft zerfließt es nach einigen Stunden vollständig.

Ein Versuch, bei der obigen Darstellungsweise des Baryumfluorsulfonats das Baryumfluorid durch Baryumcyanid zu ersetzen, verlief positiv, allerdings trat eine Schwärzung des Reaktionsgemisches ein.

Kommt es auf eine geringe Verunreinigung von Eisen nicht an, so empfiehlt es sich, in einem zylindrischen Eisengefäß zu arbeiten.

Meine Bemühungen, das Salz analysenrein zu erhalten, waren ohne Erfolg. Ich extrahierte das Reaktionsprodukt mit Alkohol und wollte diesen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdampfen. Doch ist dieser Weg nicht gangbar, weil sich in dem alkoholischen Auszug, sowohl in dem methyl- wie in dem äthylalkoholischen, nach kurzer Zeit eine kristallinische Salzmasse ausscheidet, deren Zusammensetzung noch nicht erkannt und deren Bildung wohl der Einwirkung des Alkohols zuzuschreiben ist.

2. Verhalten des Baryumsalzes beim Erhitzen. Eine neue Darstellungsweise des Sulfurylfluorids.

Beim trocknen Erhitzen der Alkali-Fluorsulfonate erhält man, wie ausführlich dargelegt wurde, als Reaktionsprodukte stets Fluorid und Schwefeltrioxyd, das zum Teil in Sauerstoff und Schwefeldioxyd dissoziiert. Ich fand, daß sich im Gegensatz hierzu das Baryumsalz ganz anders verhält. Hier tritt beim trocknen Erhitzen folgende Reaktion ein:

$$Ba(FSO_3)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2,$$

womit die gesuchte bequeme Darstellungsweise des Sulfurylfluorids gefunden ist.

Für die praktische Ausführung des Versuchs, also für eine möglichst wenig umständliche Gewinnung des Gases verfuhr ich gewöhnlich so, daß ich die Darstellung des Baryumfluorsulfonats und dessen Erhitzen in demselben Apparat vornahm und zwar in folgender Weise:

Das Baryumsalz stellte ich, wie oben beschrieben, aus Fluorsulfonsäure und Baryumfluorid in einem Eisenrohr dar. Dieses wird mit einem Gummistopfen verschlossen und einerseits mit einem Kohlensäure-Apparat, andererseits mit einem 300 ccm fassenden, mit 33% iger Kalilauge gefüllten Gefäß von der Art eines Dumas'schen Azotometers verbunden. Ist alle Luft in der Apparatur durch getrocknete Kohlensäure verdrängt, so wird das Eisenrohr allmählich auf Rotglut erhitzt, das entstehende Sulfurylfluorid passiert die Kalilauge und wird dadurch von der beigemengten Kohlensäure befreit. Da wäßrige Kalilauge das Gas verhältnismäßig langsam absorbiert, so erleidet man keine erheblichen Verluste. Man erhält auf diese Weise das Sulfurylfluorid in etwa 80% Ausbeute und zwar in analysenreinem Zustand.

Da bei der oben beschriebenen Apparatur auch bei geeigneter Kühlung der Gummistopfen stark angegriffen wird, so wurde für die weiteren Versuche zur Gewinnung größerer Mengen des Gases eine zylindrische Eisenretorte mit aufschraubbarem Deckel gewählt. Auch wurde die Luft nicht erst durch Kohlensäure verdrängt, sondern das Gas wurde, nachdem man ein dem Inhalt der Retorte entsprechendes Volumen in die Luft hatte entweichen lassen, sofort in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Bei der Darstellung in größerem Maße (ca. 5 Liter) erhielt ich so Ausbeuten bis zu 89% der Theorie.

Eine weitere Vereinfachung des Verfahrens fand ich darin, daß ich nicht von der fertigen freien Fluorsul-

fonsäure, sondern unmittelbar von der rauchenden Schwefelsäure ausging. Das zur Darstellung von Fluorsulfonsäure angegebene Verfahren aus Fluoriden und Oleum führt auch zum Ziel, wenn man als Fluorid das Baryumfluorid wählt. Bringt man die so entstehende Fluorsulfonsäure sofort mit der erforderlichen weiteren Menge Baryumfluorid in Reaktion, so erhält man sogleich Sulfurylfluorid beim Erhitzen des Reaktionsproduktes. Der Vorgang wird formuliert durch die Gleichungen:

$$2SO_3 + H_2SO_4 + BaF_2 = BaSO_4 + 2HFSO_3,$$
$$2HFSO_3 + BaF_2 = Ba(FSO_3)_2 + 2HF,$$
$$Ba(FSO_3)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2,$$

oder zusammengefaßt:

$$2SO_3 + H_2SO_4 + 2BaF_2 = 2BaSO_4 + 2HF + SO_2F_2.$$

$2SO_3 + H_2SO_4$ stellt eine ca. 62% SO_3 enthaltende rauchende Schwefelsäure dar. Für den Versuch wurde das Oleum des Handels benutzt, welches 70% Schwefelsäureanhydryd enthält.

Nach diesem Verfahren erhielt ich eine Ausbeute von ca. 50% der Theorie. Bedenkt man, daß bei der Herstellung der Fluorsulfonsäure aus Calciumfluorid und rauchender Schwefelsäure 70% der berechneten Menge an Fluorsulfonsäure und bei der Darstellung des Sulfurylfluorids nach der ersten Art ca. 90% der Theorie gewonnen werden, so ergibt dies, auf Schwefeltrioxyd als Ausgangsmaterial bezogen, eine Ausbeute von ca. 63%.

Liegt in einer Beziehung eine Vereinfachung vor, insofern als die freie Fluorsulfonsäure nicht isoliert zu werden braucht, so ist andererseits neben der etwas geringeren Ausbeute der weitere Nachteil vorhanden, daß man wegen der doppelten Menge Baryumfluorids eine größere Retorte wählen muß. Auch ist in ökonomischer Hinsicht der

ersten Methode, nach welcher die freie Fluorsulfonsäure aus dem billigen Calciumfluorid hergestellt wird, der Vorzug zu geben, wie auch bei den weiteren Darstellungen stets nach diesem Verfahren gearbeitet worden ist.

Auch die Fluorsulfonate des Zinks und des Calciums, die in analoger Weise aus Zinkfluorid bezw. Calciumfluorid und Fluorsulfonsäure bereitet wurden, ergaben beim trocknen Erhitzen Sulfurylfluorid. Doch sind die Ausbeuten bedeutend geringer als beim Baryumfluorsulfonat. Das Calciumsalz lieferte nur etwa 10% der berechneten Menge des Gases.

Versuche, Sulfurylfluorid aus dem Sulfurylchlorid herzustellen, scheiterten. Ich erwärmte äquimolekulare Mengen Fluorsulfonsäure und Sulfurylchlorid in einer Eisenretorte. Dabei destillierten jedoch die Flüssigkeiten getrennt ab, das Sulfurylchlorid bei 69°, die Fluorsulfonsäure bei 162°. Bei einem anderen Versuch ließ ich die Flüssigkeiten längere Zeit bei Zimmertemperatur auf sich unter Luftabschluß einwirken. Beim Oeffnen des Exsikkators bemerkte ich einen sich rasch ausbreitenden, die Atmungsorgane scharf reizenden Geruch. Möglicherweise entsteht hier ein gemischtes Säurehalogenid:

$$HFSO_3 + SO_2Cl_2 = HClSO_3 + SO_2ClF.$$

Auch könnte zum Teil die Reaktion, wie beabsichtigt war, verlaufen sein nach der Gleichung:

$$2HFSO_3 + SO_2Cl_2 = SO_2F_2 + 2HClSO_3.$$

C

Sulfurylfluorid.

1. Löslichkeit des Sulfurylfluorids in verschiedenen Flüssigkeiten.

Da das Sulfurylfluorid etwas in Wasser löslich ist, so habe ich zu seiner Aufbewahrung im Gasometer nach einer

anderen Sperrflüssigkeit gesucht. Nach Moissan und Lebeau[25] soll nur 0,1 des Volumens von Wasser absorbiert werden und eine Einwirkung auf Wasser überhaupt nicht stattfinden.

Bei meinen Versuchen ergab sich jedoch, daß das Gasvolumen nach tagelangem Stehen über Wasser beständig kleiner wurde. Nach 48 Stunden war bei 20° der Absorptionskoeffizient auf 0,3 angewachsen. In dem mit dem Gase lange in Berührung gewesenen Wasser konnte ich in geringem Betrage Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure nachweisen. Wasser reagiert also, wenn auch sehr langsam, mit dem Gase nach der Gleichung:

$$SO_2F_2 + H_2O = HFSO_3 + HF,$$

worauf zum Teil weitere Spaltung eintritt nach:

$$HFSO_3 + H_2O = H_2SO_4 + HF.$$

In conz. Schwefelsäure soll Sulfurylfluorid nach den Angaben seiner Entdecker vollständig unlöslich sein. Diese dürfte jedoch als Sperrflüssigkeit für einen Gasometer nur Anwendnug finden, wenn der Behälter keine Metall- oder Gummibestandteile aufweist. Die ideale Sperrflüssigkeit ist Quecksilber, welches aber nur bei Versuchen in kleinem Maßstabe in Betracht kommen dürfte.

Wichtig ist es, einmal Stoffe zu finden, welche auf Sulfurylfluorid nicht einwirken und es wenig oder gar nicht absorbieren, andererseits solche Körper, welche das Gas, ohne mit demselben zu reagieren, verhältnismäßig gut lösen, so daß man mit Hilfe einer solchen Flüssigkeit das Gas bequem mit anderen Körpern in Reaktion bringen kann.

Die Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen organischen Solventien habe ich annähernd

25. Compt. rend. 132 S. 374 (1901).

quantitativ bestimmt, indem ich das reine, getrocknete Gas in kleinen Eudiometerröhren über Quecksilber auffing und das Lösungsmittel nachträglich mit Hilfe einer umgebogenen Pipette einführte. Ich fand, daß das Gas am wenigsten von Glycerin (0,12 Vol.), am stärksten von Chloroform (4 Vol.) und Aceton (ca. 5 Vol.) absorbiert wird.

Hieraus ergibt sich, daß man das Gas, ohne erhebliche Verluste zu erleiden, über Wasser auffangen kann, sofern man es bald verarbeitet. Für längere Aufbewahrungsdauer ist Glycerin eine recht brauchbare Sperrflüssigkeit. Für die Umsetzungen mit anderen Körpern dürften sich am besten die Lösungen des Sulfurylfluorids in Chloroform und Aceton eignen.

2. Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Kalilauge.

Bei der Herstellung des Sulfurylfluorids wurde das Gas zwecks Reinigung über Kalilauge aufgefangen. Nach genügend langer Zeit wurde es von derselben vollständig absorbiert. Fast augenblicklich erfolgte die Absorption, als ich das getrocknete Gas in einer Eudiometerröhre über Quecksilber mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge in Berührung brachte. Doch verläuft die Reaktion nicht, wie Moissan und Lebeau[26] angeben, nach der Gleichung:

$$SO_2F_2 + 4KOH = K_2SO_4 + 2KF + 2H_2O,$$

sondern es entsteht zunächst Kaliumfluorsulfonat. Die alkoholische Lauge gibt nämlich unmittelbar nach der Absorption des Sulfurylfluorids keine Reaktion auf Schwefelsäure resp. nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern keine Fällung mit Baryumchlorid. Man muß also die Reaktion folgendermaßen formulieren:

$$SO_2F_2 + 2KOH = KFSO_3 + KF + H_2O.$$

26. Compt. rend. 132 S. 374 (1901).

Erst bei weiterer Einwirkung von Säure oder Alkali entsteht Sulfat.

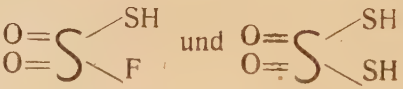
Von dieser Reaktion wurde bei der Analyse des Gases Anwendung gemacht.

Durch Eindampfen der alkoholischen Kalilauge, unmittelbar nachdem sie Sulfurylfluorid aufgenommen hatte, konnte ich das Kaliumfluorsulfonat isolieren.

3. Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Alkalihydrosulfid.

Neue Bildungsweise von Thiosulfaten.

In der Erwartung, daß es gelingen könnte, im Sulfurylfluorid Fluor gegen die Gruppe SH auszutauschen, habe ich versucht, Salze der neuen Säuren von den Formeln



darzustellen.

Ich ließ Sulfurylfluorid von Alkalihydrosulfidlösung absorbieren, um die Reaktion entweder im Sinne der Gleichung

$$SO_2F_2 + 2KSH = KF + SO_2FSK + H_2S$$

zu leiten oder die Einwirkung nach der Gleichung

$$SO_2F_2 + 4KSH = SO_2(SK)_2 + 2KF + 2\ H_2S$$

zu verwirklichen.

Bei allen Versuchen, die ich mit dem Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumhydrosulfid ausführte und mannigfaltig variierte, gelang es mir jedoch nicht, diese Salze der Thiofluorsulfonsäure bezw. der

Dithioschwefelsäure zu erhalten. Es bildete sich stets, wie die Analysen ergaben, Thiosulfat.

Die Entstehung dieses Salzes ist entweder so zu erklären, daß nur das eine der beiden Fluoratome in der oben beschriebenen Weise gegen SK ausgetauscht wird, das zweite Fluoratom dagegen, offenbar durch die Gegenwart von Wasser, durch OH bezw. OK ersetzt wird, so daß sich die Reaktion folgendermaßen vollzieht:

$$SO_2F_2 + 4KSH + H_2O = K_2S_2O_3 + 2KF + 3H_2S.$$

Oder aber man nimmt intermediär die Bildung des dithioschwefelsauren Salzes an, welches sofort mit Wasser reagiert nach der Gleichung:

$$SO_2(SK)_2 + H_2O = K_2S_2O_3 + H_2S.$$

Ein Versuch mit neutralem Natriumsulfid in alkoholischer Lösung ergab ebenfalls Thiosulfat. Daneben entstanden Schwefelverbindungen von äußerst unangenehmem, durchdringendem, knoblauchartigem Geruch, deren Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist.

4. Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Ammoniak.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid wird Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$, gebildet. Doch entsteht relativ wenig von diesem Körper, da die Reaktion komplex verläuft und sich neben dem Sulfamid noch verschiedene andere Stoffe bilden, nämlich Sulfimid, Imidosulfamid und Sulfomelid.[27] Nach Ephraim[28] resultieren außerdem noch eine Reihe anderer hochmolekularer Körper.

---

27. Ber. d. d. chem. Ges. 38 S. 1022 (1905).
28. Ber. d. d. chem. Ges. 42 S. 3833 (1909).

Aus 100 g Sulfurylchlorid kann man nach der Darstellungsweise von W. Traube[29] nur etwa 1 bis 2 g Sulfamid gewinnen. Die von Hantzsch und Holl[30] gegebene Modifikation der genannten Vorschrift brachte keine wesentlich besseren Ausbeuten. Auch die Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumaminosulfit nach Divers und Ogawa[31] ist des Ausgangsmaterials halber für die Gewinnung größerer Mengen Sulfamids kaum zu verwerten. Etwas brauchbarer ist das von Ruff[32] angegebene Verfahren, welcher Sulfurylchlorid, mit der gleichen Menge Chloroform vermischt, auf mit Ammoniak gesättigtes Chloroform einwirken läßt und aus dem Reaktionsgemisch das Sulfamid mit Essigester extrahiert. Auf diese Weise erhält man aus 100 g Sulfurylchlorid 8—9 g Sulfamid.

Mit Hilfe des Sulfurylfluorids ist es mir gelungen, eine neue Darstellungsweise des Sulfamids zu finden, welche die bisher bekannten an Einfachheit und Höhe der Ausbeute übertrifft.

Moissan und Lebeau[33] erwähnten bereits, daß Sulfurylfluorid mit trocknem Ammoniakgas unter Bildung einer weißen Verbindung zusammentritt, der sie die Zusammensetzung $SO_2F_2 \cdot 5NH_3$ zuschrieben. Ich habe diesen Versuch von Moissan und Lebeau nicht wiederholt, sondern nur die Einwirkung von Sulfurylfluorid auf Ammoniak in wäßriger und alkoholischer Lösung untersucht.

Ich fand, daß die Reaktion sowohl in alkoholischer wie

---

29. Ber. d. d. chem. Ges. 25 S. 2472 (1892); 26 S. 607 (1893).
30. Ber. d. d. chem. Ges. 34 S. 3435 (1901).
31. Proceed. Chem. Soc. 18 S. 71.
32. Ber. d. d. chem. Ges. 36 S. 2900 (1903).
33. Compt. rend. 132 S. 374 (1901).

in wäßriger Lösung unter Bildung von Sulfamid nach der Gleichung

$$SO_2F_2 + 4NH_3 = 2NH_4F + SO_2(NH_2)_2$$

vor sich geht. Beim Arbeiten in wäßriger Lösung verläuft diese Reaktion wie angegeben annähernd quantitativ.

Aus dem nach dem Verdampfen des Wassers verbleibenden Reaktionsgemisch kann nach der Methode von Ruff[32] das Sulfamid mit Essigester in einem Soxhlet-Apparat extrahiert werden.

Die Isolierung des Sulfamids aus dem Reaktionsprodukt gelang noch einfacher, als ich nach Absorption des Sulfurylfluorids die Flüssigkeit zunächst mit warmer, ca. 20%iger Baryumhydratlösung in geringem Ueberschuß versetzte und das in Lösung gegangene Barythydrat durch Ammoniumkarbonat zur Abscheidung brachte. Das Filtrat von diesem Niederschlag, der aus Baryumfluorid und Baryumkarbonat bestand, wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war fast reines Sulfamid. Ich erhielt so 54% der theoretischen Ausbeute.

5. Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Ammoniakderivate.

Wie Ammoniak absorbieren auch Alkylamine Sulfurylfluorid. Ich fand so einen neuen Weg zur Darstellung des von Franchimont[34] entdeckten Dimethylsulfamids. Die Reaktion verläuft bei der Einwirkung von Sulfurylfluorid auf Monomethylamin nach der Gleichung:
$SO_2F_2 + 4NH_2CH_3 = SO_2(NHCH_3)_2 + 2NH_2CH_3 \cdot HF$.
Das Fluor wurde ebenfalls durch Behandlung mit Baryumhydrat entfernt.

---

34. Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas. 3 S. 418 (1884).

Als ich das Sulfurylfluorid von Monoäthylamin absorbieren ließ, gelangte ich zu einem neuen Körper, zum Diäthylsulfamid, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester den Schmelzpunkt von 66° zeigte.

Die Verbindung besitzt einen bitteren Geschmack und ist in fast allen organischen Solventien leicht löslich. Aus wenig Wasser kristallisiert der Körper in (meist sechseckigen) Tafeln.

Auch mit Aethylendiamin reagiert Sulfurylfluorid, doch ist es nicht gelungen, den sich bildenden Körper in festem Zustand zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Bildung der Ammoniakate des Ammoniumfluorsulfonats.

Ein U-Rohr, welches beiderseits einen gut schließenden Hahn mit weiter Bohrung trägt, wird leer zur Wägung gebracht. Indem man den Apparat mehrmals evakuiert, saugt man nach und nach frisch bereitetes und gut getrocknetes Ammoniumfluorsulfonat bis zu etwa 1 g hinein und bestimmt auf der Wage die Menge des Salzes. Dann leitet man durch den Apparat, welcher temperaturkonstant gehalten wird, einen nicht zu lebhaften Strom trocknen Ammoniaks. Um das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur zu vermeiden, wird das andere Ende des Apparats mit einem kurzen Trockenrohr verbunden. Unter Aufnahme von Ammoniak verflüssigt sich die Salzmasse.

Der Versuch ist als beendet anzusehen, wenn keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Die Absorptionen wurden bei vier verschiedenen Temperaturen ausgeführt und sind die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

t	NH_4FSO_3 absorb. NH_3		Mol NH_3	Mittelwert
—20°	0,9765 g	0,9694 g	6,84	6,89
—20°	0,9467 g	0,9461 g	6,88	
—20°	1,0198 g	1,0332 g	6,97	
0°	0,3745 g	0,2127 g	3,90	3,88
0°	0,3103 g	0,1783 g	3,95	
0°	0,2377 g	0,1309 g	3,80	
0°	1,1560 g	0,6494 g	3,87	
10°	1,1127 g	0,4852 g	3,00	3,03
10°	1,2830 g	0,5704 g	3,05	
20°	0,9743 g	0,3631 g	2,564	2,565
20°	1,6168 g	0,6017 g	2,566	

Da der Apparat einmal mit Luft, das andere Mal mit Ammoniak gefüllt gewogen wurde, so mußte eine Korrektur angebracht werden. Diese betrug im Durchschnitt 0,0083 g und ist in den Werten mit berücksichtigt.

Bildung von Ammoniumamidosulfonat.

Bei der Bildung der wasserfreien Ammoniakate konnte in geringem Betrage die Entstehung von Amidosulfonat nachgewiesen werden, dessen Menge von der Temperatur und Einwirkungsdauer abhängt.

0,5747 g Ammoniumfluorsulfonat wurden in dem oben beschriebenen Apparat im Ammoniakstrom bei 0° verflüssigt und in dem verschlossenen Gefäß 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Der Apparat, in dem ein beträchtlicher Ammoniakdruck herrschte, wurde unter Wasser geöffnet, die Lösung mit überschüssiger Barytlauge in der Wärme zur Zerstörung allen Fluorsulfonats behandelt und nach Entfernung des gebildeten Baryumsulfats im Filtrat das Amidosulfonat in saurer Lösung mit Nitrit gespalten, wobei bekanntlich die Sulfaminsäure quantitativ in Schwefelsäure übergeht. Die Bestimmung der letzteren als Baryumsulfat ergab 0,0843 g dieses Salzes, was einer Umsetzung von 7,4% der angewandten Salzmenge in das Amidosulfonat entspricht. Bei einem zweiten Versuch, ausgeführt mit 1,0416 g Substanz bei —20°, betrug bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden die betreffende Baryumsulfatmenge 0,0150 g, mithin die Umsetzung 0,73%. Ein dritter Versuch, der mit 1,0833 g des Salzes bei 0° vorgenommen wurde und 3 Stunden währte, zeigte eine Umsetzung in Amidosulfonat im Betrage von 0,75%. Die dem Amidosalz entsprechende Baryumsulfatmenge betrug hierbei 0,0162 g.

Bedeutend schneller erfolgt die Ueberführung des Fluorsulfonats in Amidosulfonat durch Ammoniak bei Gegenwart

von Wasser. Zu den Versuchen wurde eine $^1/_{10}$ Normal-Ammoniumfluorsulfonatlösung angewendet, welche 10% Ammoniak enthielt und temperaturkonstant gehalten wurde. Nach bestimmten Zeiten wurden hiervon 50 ccm entnommen und das gebildete Ammoniumamidosulfonat in der angegebenen Weise bestimmt.

Die Ergebnisse sind:

Normal-lösg.	t	Zeit	$BaSO_4$ entst. aus Amidosulfonat	Prozente d. umges. Fluorsulfonats
50 ccm	9°	3 Std.	0,8350 g	72,0 %
50 ccm	9°	6 Std.	0,9796 g	84,4 %
50 ccm	9°	9 Std.	0,9947 g	85,4 %
50 ccm	9°	4 Tage	1,1526 g	98,8 %

Darstellung des Baryumfluorsulfonats.

a) Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Baryumfluorid.

3,6753 g gut getrocknetes Baryumfluorid wurden in ein weites Wägegläschen eingewogen und in eine Schutzkapsel gebracht, welche durch zwei gebogene Röhren den SO_3-Dämpfen Eintritt gestattet, die Substanz aber vor etwaigen umherspritzenden Schwefelsäuretröpfchen sicher schützt. Das Gefäß wird, hochgestellt auf einen gläsernen Dreifuß, unter eine Vakuumglocke gebracht. Die diese verschließende Glasplatte wird durch einen Kitt abgedichtet, welcher SO_3-Dämpfen widersteht. Gut geeignet hierzu ist eine von W. Traube[35] empfohlene Salbe, die man sich durch Eintragen von 3 Teilen Aluminiumsulfat in 4 Teile conz. Schwefelsäure und Erwärmen bis zum Gelatinieren bereitet. Um jede Spur Wasser

35. Ber. d. d. chem. Ges. 46 S. 2516 (1913).

zu entfernen, wird der Exsikkator mit 100 %iger Schwefelsäure beschickt, evakuiert und erst nach 24 Stunden entleert. Das Füllen und Entleeren geschieht durch ein fast bis auf die Glasplatte stoßendes Rohr mit Hahnverschluß unter Benutzung der Luftpumpe und Vorschaltung einer Saugflasche. Nach diesen vorbereitenden Operationen wird rauchende Schwefelsäure von 70 % Anhydrydgehalt eingesaugt, welche zum Teil erstarrt und längere Zeit zwecks Einwirkung auf das Baryumfluorid darin verbleibt. Nach einigen Tagen wird der Exsikkator geöffnet, nachdem man zuvor die Schwefelsäureanhydrydkristalle durch conz. Schwefelsäure gelöst und entfernt und ihn zur sicheren Beseitigung aller nicht absorbierten SO_3-Dämpfe zweimal längere Zeit mit conz. Säure behandelt hat. Aus der Gewichtszunahme des das Salz enthaltenden Gefäßes ergibt sich die Menge des nach der Gleichung

$$BaF_2 + 2SO_3 = Ba(FSO_3)_2$$

gebildeten Fluorsulfonats.

Bei einer Versuchsdauer von ca. 4 Tagen und einer Durchschnittstemperatur von 15° bemerkte ich eine Zunahme der 3,6753 g um 0,2927 g, was einer in Reaktion getretenen Menge von 8,73 % entspricht. In einem späteren Versuch erfuhren so nach 15 Tagen bei ca. 9° 11,5743 g Baryumfluorid eine Zunahme von 2,8337 g, woraus sich berechnet, daß 26,7 % der Salzmenge reagiert haben. Bei einem dritten Versuch (Dauer 18 Tage, Temperatur schwankend zwischen 10 und 20°) absorbierten 16,3770 g Baryumfluorid 5,2045 g Schwefeltrioxyd. Dies entspricht einer Ausbeute von 34,86 %.

b) Aus Baryumfluorid und Fluorsulfonsäure.

In Fluorsulfonsäure, die sich in einem Eisengefäß befindet, wurden unter Umrühren etwa drei Viertel der berechneten Menge Baryumfluorid eingetragen. Das Rohr

wurde dann im Oelbad bis auf 180 — 200° erhitzt, um die überschüssige Säure zu entfernen, welche bei 162,6° siedet.

Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen, wobei es sich nicht vollkommen löste, sondern eine geringe Menge Baryumsulfat zurückblieb. Es ist eben, wie in der Einleitung und im theoretischen Teil angeführt wurde, nicht rein. Die wäßrige Lösung zeigte indessen alle Reaktionen der Fluorsulfonate.

Da ein reichlicher Ueberschuß an Fluorsulfonsäure genommen wurde, so ist anzunehmen, daß kein Baryumfluorid mehr in dem Gemisch enthalten ist, sondern daß dieses nur aus Baryumfluorsulfonat und Baryumsulfat besteht.

Als eine Analyse des Rohproduktes vorgenommen wurde, ergaben sich folgende Resultate:

3,6625 g Substanz gaben 2,7050 g $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
4,4093 g Subst. gaben 5,8878 g $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
4,3202 g Subst. gaben 0,9547 g CaF_2; 1,4636 g $CaSO_4$.

Der Fluorgehalt wurde in der Weise bestimmt, daß die Substanz mit Glaspulver vermischt und mit conz. Schwefelsäure erhitzt wurde. Das entweichende Siliciumtetrafluorid wurde von wäßrigem Ammoniak absorbiert und in der Flüssigkeit nach Entfernung der Kieselsäure das Fluor als Calciumfluorid bestimmt. Dieses wurde nach dem Wägen mit conz. Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und als Calciumsulfat gewogen.

Aus der gefundenen Menge Fluor folgt, daß sich die 4,3202 g Substanz aus 3,6106 g Baryumfluorsulfonat und 0,7096 g Baryumsulfat zusammensetzen, daß also das Salzgemisch in bezug auf Baryumfluorsulfonat 83,58 % ig ist.

Für 83,58 % $Ba(FSO_3)_2$ + 16,42 % $BaSO_4$:
Ber.: F 9,47; Ba 43,89; S 18,24,
Gef.: F 9,47; Ba 43,47; S 18,35.

Reines Baryumfluorsulfonat hat die Zusammensetzung:

F 11,33; Ba 40,94; S 19,12.

Darstellung des Sulfurylfluorids.

In einem gut getrockneten Eisenrohr mit eingeschweißtem Boden mischt man Fluorsulfonsäure und ausgeglühtes Baryumfluorid, erstere im Ueberschuß genommen, durch Umrühren mit einem Eisenstab. Hat die Flußsäureentwicklung nachgelassen, so verschließt man das Rohr mit einem Gummistopfen, der zwei Metallröhren trägt, eine längere als Zuleitungsrohr, eine kürzere als Ableitungsrohr, und verbindet das letztere mit einer Luftpumpe, während das andere verschlossen wird. In einem Oel- oder Paraffinbad erhitzt man das Rohr bis auf 150°, wodurch die Reaktion zu Ende geführt wird und die entstehende Fluorwaserstoffsäure und die im Ueberschuß genommene Fluorsulfonsäure abgesaugt werden. Danach wird das Zuleitungsrohr mit einem Kohlensäure-Apparat, das andere mit einem größeren Azotometer verbunden, welches 33 %ige Kalilauge enthält. Ist alle Luft durch getrocknete Kohlensäure verdrängt, so erhitzt man das Rohr, dessen oberer Teil in geeigneter Weise gekühlt wird, bis auf Rotglut, wobei sich das Baryumfluorsulfonat in Sulfurylfluorid und Baryumsulfat spaltet. Das sich über der Kalilauge ansammelnde Gas ist reines Sulfurylfluorid.

Für die späteren Versuche, bei denen es auf eine geringe Beimischung von Luft nicht ankam, wurde eine größere, oben verschraubbare Eisenretorte gewählt, in der man die Luft nicht durch Kohlensäure verdrängte. Die erste, hauptsächlich aus Luft bestehende Menge des sich entwickelnden Gases wurde verworfen, der weitere Teil in einem aus zwei Mariotteschen Flaschen konstruierten Gasometer

über Wasser aufgefangen, welches Sulfurylfluorid weniger stark als Kalilauge absorbiert.

Durch das Absaugen der bei der Herstellung des Baryumfluorsulfonats freiwerdenden Fluorwasserstoffsäure werden bald die Pumpen unbrauchbar. Man kann das Evakuieren auch ganz unterlassen, wenn man die Retorte verschraubt, das Hinzutreten von Feuchtigkeit durch Ansetzen einer Metalldüse an das Ableitungsrohr verhindert und die Temperatur auf ca. 180 — 200° steigert.

Ein Gehalt des Baryumfluorsulfonats an Baryumfluorid ist für die beim trocknen Erhitzen eintretende Spaltung des ersteren Salzes in Baryumsulfat und Sulfurylfluorid nicht störend. Es ist daher für die Darstellung des Sulfurylfluorids vorteilhaft, einen Ueberschuß an Baryumfluorid zu nehmen, da dann die gesamte Menge Fluorsulfonsäure zur Bildung von Baryumfluorsulfonat verwendet wird und ein Verlust derselben durch Abdestillieren nicht eintritt. So ergaben 50 g Fluorsulfonsäure und 50 g Baryumfluorid ca. 5 Liter fast reines Sulfurylfluorid, d. h., auf Fluorsulfonsäure bezogen, 90 % der Theorie.

Analyse:

48,05 ccm bei 15,3° und 743,9 mm Druck (korr.), d. h. 0,2028 g des reinen Gases wurden in eine Eudiometerröhre über Quecksilber gebracht und durch alkoholische Kalilauge, die man mittels einer umgebogenen Pipette hineinbrachte, unter Bildung von Fluorsulfonat absorbiert. Die durch Wasser verdünnte Lösung wurde dann in einer Platinschale angesäuert, mit Baryumchlorid versetzt und längere Zeit erwärmt; es entstanden dabei 0,4617 g Baryumsulfat. Hiernach berechnet sich der Schwefelgehalt des Gases zu 31,21 %, während der theoretische Wert 31,37 % beträgt.

Löslichkeit des Sulfurylfluorids in organischen Flüssigkeiten.

Um die Löslichkeit des Sulfurylfluorids in den verschiedenen organischen Flüssigkeiten annähernd quantitativ festzustellen, wurden mehrere Eudiometerröhren mit dem reinen, trocknen Gase gefüllt, die entsprechende Flüssigkeit nachträglich mittels einer umgebogenen Pipette hinzugegeben und nach 2 Tagen die Volumenverminderungen bestimmt. Versuchstemperatur 20°.

Aus der Steighöhe und der Höhe der Flüssigkeitsschicht in jeder Röhre berechnete sich die Löslichkeit des Gases wie folgt:

1. Glycerin	absorbiert	0,12
2. Petroleum	„	1,4
3. Benzol	„	2,3
4. Toluol	„	2,9
5. Aethylalkohol	„	3,0
6. Methylalkohol	„	3,1
7. Tetrachlorkohlenstoff	„	3,4
8. Chloroform	„	4,0
9. Aceton	„	4,9

Volumen des Gases.

Schwefelkohlenstoff und Aether absorbieren wenig. Wegen der starken Dampfspannung konnte auf diese Weise die Löslichkeit des Gases in diesen Flüssigkeiten nicht festgestellt werden.

Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Alkalisulfide.

1. 3 g Kalium wurden in 40 ccm absoluten Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der nicht gebundene Schwefel-

wasserstoff wurde darauf abgesaugt. Alsdann wurden 0,7 Liter (theoretisch 0,865) Sulfurylfluorid langsam eingeleitet, so daß Absorption stattfand, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und analysiert. Er gab die Reaktion auf Thioschwefelsäure beim Versetzen mit Salzsäure.

Analyse:

0,1983 g Subst. gaben 0,4639 g $BaSO_4$,
0,2073 g Subst. gaben 0,1845 g K_2SO_4.

Für $K_2S_2O_3 + {}^1/_3 H_2O$:
Ber.: K 39,83; S 32,67,
Gef.: K 39,94; S 32,14.

2. Bei einem weiteren Versuch wurden die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt und sofort in wäßrige Kaliumhydrosulfidlösung eingetragen. Nach einigen Tagen wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Lösung durch Cadmiumkarbonat entfernt und im Filtrat von den unlöslichen Cadmiumverbindungen das Kaliumfluorid durch Schütteln mit Calciumhydroxyd in das unlösliche Calciumfluorid übergeführt. Ich versetzte dann die etwas erwärmte Flüssigkeit mit Baryumhydroxydlösung, um das etwa entstandene Thiosulfat in das leicht zu reinigende Baryumsalz überzuführen. Der dabei zunächst auftretende Niederschlag von Baryumkarbonat wurde abgesaugt. Im Filtrat schied sich beim Erkalten Baryumthiosulfat kristallinisch ab, welches aus heißem Wasser für die Analyse umkristallisiert wurde. Beschleunigt wurde die Ausscheidung durch Abkühlen in Eiswasser und Zusatz von Alkohol.

Bei den Analysen der Thiosulfate wurde stets das Salz durch Brom und rauchende Salpetersäure zu Sulfat oxydiert.

Analyse:

0,2143 g Subst. gaben 0,1855 g $BaSO_4$ (Ba-Bestg.),
0,2143 g Subst. gaben 0,3708 g $BaSO_4$ (S-Bestg.).

Für $BaS_2O_3 + H_2O$:
Ber.: Ba 51,35; S 23,97,
Gef.: Ba 50,94; S 23,77.

3. Ich untersuchte alsdann die Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Calciumhydrosulfid. Wandte man dieses in wässeriger Lösung an, so erfolgte die Absorption des Sulfurylfluorids nur sehr langsam. Der gemäß der Gleichung

$$SO_2F_2 + 2Ca(SH)_2 + H_2O = CaS_2O_3 + CaF_2 + 3H_2S$$

bei der Umsetzung stets sich bildende Schwefelwasserstoff erzeugte einen störenden Gegendruck. Um diesen zu vermeiden, wurde feingepulvertes Calciumsulfid in die Absorptionsflasche getan, welches den freiwerdenden Schwefelwasserstoff bindet, indem es selbst dabei in das lösliche Calciumhydrosulfid übergeht. Zwecks Beschleunigung der Absorption wurde das Gefäß geschüttelt. Im Verlauf von 4 Stunden wurden unter diesen Versuchsbedingungen 0,9 Liter des Gases von ca. 10,5 g Calciumhydrosulfid aufgenommen. Nach beendeter Absorption blieb das Gefäß 24 Stunden sich selbst überlassen und wurde dann auf dem Wasserbad 4 Stunden lang erwärmt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Niederschlag, der im wesentlichen aus Calciumfluorid bestand und durch Verunreinigungen dunkel gefärbt war, wurde abfiltriert, der freie bezw. gebundene Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Cadmiumkarbonat entfernt, das Calciumthiosulfat durch Ammoniumkarbonat in Ammoniumthiosulfat übergeführt, vom Karbonatniederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft.

Der kristallinische Rückstand, der in der Hauptmenge aus Ammoniumthiosulfat bestand, wurde durch Baryumchlorid in Baryumthiosulfat übergeführt.

Analyse:

0,5905 g Subst. gaben 0,5124 g $BaSO_4$ (Ba-Bestg.),
0,5905 g Subst. gaben 1,0174 g $BaSO_4$ (S-Bestg.).
Für $BaS_2O_3 + H_2O$:
Ber.: Ba 51,35; S 23,97,
Gef.: Ba 51,24; S 23,67.

4. Die Versuche über die Einwirkung von Sulfurylfluorid auf Sulfide in alkoholischer Lösung wurden noch in der Weise variiert, daß man nach beendeter Absorption des Sulfurylfluorids zu dem Reaktionsprodukt noch die äquivalente Menge wäßriger Kaliumhydrosulfidlösung hinzugab in der Erwartung, daß sich dann vielleicht doch das dithioschwefelsaure Salz bilden würde. Der Alkohol wurde dann im Vakuum abgedampft, in der verbleibenden wäßrigen Lösung der Schwefelwasserstoff wieder durch Cadmiumkarbonat, das Fluor durch Schütteln mit Calciumhydroxyd, das freie Kaliumhydroxyd durch Neutralisation mit Ueberchlorsäure in das schwerlösliche Perchlorat übergeführt und so ebenfalls fast quantitativ entfernt. Aus der verbleibenden Lösung ließ sich als einziges Reaktionsprodukt aber wieder nur thioschwefelsaures Salz isolieren.

5. Das bei der Absorption von Sulfurylfluorid durch Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung sich ausscheidende Salzgemisch wurde nach schnellem Trocknen mit Alkohol und Abpressen auf Ton direkt analysiert.

Analyse:

I. 0,5352 g Subst. gaben 0,4880 g K_2SO_4,
0,3681 g Subst. gaben 0,8646 g $BaSO_4$.

II. 0,3128 g Subst. gaben 0,2809 g K_2SO_4,
0,4557 g Subst. gaben 1,1038 g $BaSO_4$.
Gef.: I. K 40,91; S 32,27,
Gef.: II. K 40,30; S 33,28.

Hieraus folgt, daß das Reaktionsprodukt auf 1 Atom Kalium 1 Atom Schwefel enthält, daß also jedenfalls nicht dithioschwefelsaures Salz gebildet wird, wobei das Verhältnis ein anderes sein müßte.

Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Ammoniak. Darstellung von Sulfamid.

Man ließ 2,7 Liter des Gases von 25%igem wäßrigem Ammoniak absorbieren, wobei auf 1 Mol des Gases 5 Mol Ammoniak gerechnet wurden. Da die Reaktion sehr langsam verläuft, so wurde zwecks Beschleunigung der Absorption das Gefäß dauernd geschüttelt. Sodann wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein Rückstand von ca. 21 g verblieb. Diese Gewichtsmenge muß der Berechnung nach ungefähr entstehen, wenn die Reaktion zwischen Ammoniak und Sulfurylfluorid gemäß der Gleichung

$$SO_2F_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4F$$

verläuft.

Nach Ruff[36] wurde die Trennung beider Verbindungen durch Extraktion mit Essigester in einem Soxhlet-Apparat ausgeführt, wobei gut 12 g des Rohproduktes gewonnen wurden. Dies bedeutet eine fast quantitative Ausbeute. Zwecks Reinigung wurde das Sulfamid aus Essigester umkristallisiert.

Recht einfach gelang die Trennung des Sulfamids vom Ammoniumfluorid auch folgendermaßen: Nach der Ab-

36. Ber. d. d. chem. Ges. 36 S. 2900 (1903).

sorption des Sulfurylfluorids wurde das Reaktionsprodukt mit heißer, ca. 20%iger Barythydratlösung, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt worden war, in geringem Ueberschuß versetzt, wodurch das Fluor an das Baryum gebunden wurde. Das zu viel hinzugegebene Barythydrat wurde sofort durch Ammoniumkarbonat in geringem Ueberschuß als Baryumkarbonat niedergeschlagen. Das Filtrat wurde dann im Vakuum bis auf ca. 10 ccm eingedampft, wodurch das Ammoniumkarbonat entfernt wurde, möglichst quantitativ in eine Schale gebracht und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Beim Abkühlen wurde die gesamte Masse fest und erwies sich nach dem Trocknen auf Ton als fast reines Sulfamid. Ausbeute 54% der Theorie.

Analyse:

Zur Identifizierung der Verbindung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1659 g Subst. (19,6°; 764,6 mm) gaben 41,5 ccm N_2.

Für $SO_2(NH_2)_2$:
Ber.: N 29,15,
Gef.: N 28,87.

Einwirkung des Sulfurylfluorids auf Alkylamine.

1. Bildung von Dimethylsulfamid.

Zur Absorption von 1 Liter Sulfurylfluorid wurden 50 ccm (theor. 44 ccm) 12½%iges Monomethylamin unter ständiger Bewegung des Gefäßes mit dem Gas in Reaktion gebracht, aus dieser Lösung, wie oben beschrieben, das Fluor entfernt und das Filtrat vom Baryumfluoridniederschlag im Vakuum eingedampft. Durch wiederholtes Extrahieren mit Essigester gewann man aus dem sirupartigen Rückstand das Dimethylsulfamid in fester Form.

Die Verbindung zeigt einen süßen Geschmack und schmilzt bei 78°, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Franchimont.[37].

Analyse:

0,1810 g Subst. gaben bei 16° und 753,7 mm Druck (korr.) 34,8 ccm N_2.

Für $SO_2(NHCH_3)_2$:
Ber.: N 22,57,
Gef.: N 22,28.

[2. Bildung von Diäthylsulfamid.

In analoger Weise wurde von 30 ccm einer 33%igen Aethylaminlösung 1 Liter Sulfurylfluorid absorbiert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:
$SO_2F_2 + 4NH_2C_2H_5 = SO_2(NHC_2H_5)_2 + 2NH_2C_2H_5 . HF$.
Das in derselben Weise isolierte Diäthylsulfamid wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 66°.

Die Verbindung hat einen etwas bitteren Geschmack, kristallisiert aus wenig Wasser in Schüppchen, die meist die Gestalt eines unregelmäßigen Sechsecks besitzen, und ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Essigester, Aether, Chloroform, Aceton, Toluol, Benzol und Xylol, weniger leicht in Amylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. In Petroläther und Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper leicht beim Erwärmen und kristallisiert, namentlich bei dem letzteren Lösungsmittel, in schönen Schüppchen beim Abkühlen.

Analyse:

0,1486 g Substanz gaben bei 20,5° und 766 mm Druck (unkorr.) 23,5 ccm N_2.

37. Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas 3 S. 418 (1884).

0,1930 g Subst. gaben 0,2985 g $BaSO_4$,
0,1540 g Subst. gaben 0,1115 g H_2O u. 0,1787 g CO_2.
Für $SO_2(NHC_3H_5)_2$:
Ber.: S 21,06; N 18,41; H 7,948; C 31,55,
Gef.: S 21,25; N 18,22; H 8,102; C 31,64.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Juli 1918 bis Oktober 1919 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Wilhelm Traube, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus für das lebhafte Interesse, mit dem er die Ergebnisse verfolgt, und für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich unterstützt hat.

Zu großem Danke bin ich auch Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer und Herrn Geheimrat Prof. Dr. Gabriel verpflichtet für das mir stets erwiesene Wohlwollen.

Lebenslauf.

Am 28. Juli 1893 wurde ich, Fritz Wunderlich, in Berlin geboren als Sohn des Kaufmanns Otto Wunderlich und seiner Ehefrau Anna geb. Steinbrinck. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession.

Nach vierjährigem Besuch der 65. Gemeindeschule in Berlin trat ich Ostern 1905 in die 9. Realschule zu Berlin ein, wo ich 1909 die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst erwarb. Darauf besuchte ich die Königstädtische Oberrealschule zu Berlin, bestand im Herbst 1912 die Reifeprüfung und bezog die Universität Berlin.

Nach dem Wunsche meiner Eltern sollte ich freilich Beamter werden, und so studierte ich in den ersten drei Semestern Nationalökonomie und Staatswissenschaften. Dann widmete ich mich, meiner Neigung folgend, fortan dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie.

Während des Krieges war ich $1\frac{1}{4}$ Jahr im Zentralnachweisebureau des Kriegsministeriums tätig, nach erfolgter Ausmusterung als Hilfsdienstpflichtiger $2\frac{1}{2}$ Jahre als wissenschaftlicher Hilfslehrer beschäftigt am Dorotheenstädtischen Real-Gymnasium zu Berlin, an der Hohenzollern-Oberrealschule in Schöneberg, an der Fichte-Realschule in Schöneberg und an der Hecker-Realschule zu Berlin.

Im Januar 1918 legte ich im 1. Chemischen Institut zu Berlin die praktische und die theoretische Verbandsprüfung ab, im Juni desselben Jahres die Prüfung in der organischen Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren: Anschütz, Ludwig Bernhard, Blasius, Bornhak, Byk, Diels, Eberstadt, Einstein, Erdmann, Emil Fischer, Fock, Foerster, Frischeisen-Köhler, Frobenius, Gabriel, v. Gierke, Harsley, Helmert, Kaufmann, Knoblauch, Knopp, Lasson, Liebisch, v. Martitz, Oppenheimer, Pariselle, Planck, Rambeau, Riehl, Rosenheim, Rupp, Adolf Schmidt, Ferd. Jak. Schmidt, Schottky, Schur, H. A. Schwarz, Sering, Thomas, W. Traube, Wagner, Wehnelt und Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Dezember 1919.